

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092614
(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 33/08
C08K 5/18
C08K 5/31
C09K 3/10

(21)Application number : 09-273496

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 19.09.1997

(72)Inventor : MORIYAMA IWAO
OKABE JUN

(54) ACRYLIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, excellent in compression set characteristics and resistances to corrosion for metals at high temperatures and oils and useful for vulcanization molding material for a sealing material or a hose material by including an acrylic elastomer, an aromatic diamine compound vulcanizing agent and a guanidine compound vulcanization accelerator therein.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) an acrylic elastomer prepared by copolymerizing 0.1-10 wt.% of a monolower alkyl ester of fumaric acid, (B) an aromatic diamine compound vulcanizing agent and (C) a guanidine compound vulcanization accelerator. The component A is preferably prepared by copolymerizing (a) 30-90 wt.% of an alkyl acrylate having a 1-8C alkyl group with (b) 9.9-70 wt.% of an alkoxyalkyl acrylate having a 2-8C alkoxyalkyl group, (c) 0.1-10 wt.% of the monolower alkyl ester of fumaric acid and (d) 0-30 wt.% of a vinyl monomer or an olefin monomer copolymerizable therewith.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92614

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

C 0 8 K 5/18

C 0 8 K 5/18

5/31

5/31

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

E

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-273496

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 守山 五輪夫

茨城県高萩市安良川36

(72) 発明者 岡部 純

茨城県北茨城市中郷町上桜井2578

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 アクリルエラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 フマル酸モノアルキルエステル含有アクリルエラストマー組成物であって、耐金属腐食性、耐油性および圧縮永久歪特性などにすぐれ、金属部材やオイルなどと接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材料などとして有効に用いられるものを提供する。

【解決手段】 0.1~10重量%のフマル酸モノ低級アルキルエステルを共重合反応させて得られたアクリルエラストマー、芳香族ジアミン化合物加硫剤およびグアニジン化合物加硫剤を含有するアクリルエラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1~10重量%のフマル酸モノ低級アルキルエステルを共重合反応させて得られたアクリルエラストマー、芳香族ジアミン化合物加硫剤およびグアニジン化合物加硫助剤を含有してなるアクリルエラストマー組成物。

【請求項2】 フマル酸モノ低級アルキルエステル含有アクリルエラストマーが、

(a)炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート30~90重量%

(b)炭素数2~8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレート9.9~70重量%

(c)フマル酸モノ低級アルキルエステル0.1~10重量%および

(d)これらと共重合可能なビニル単量体またはオレフィン単量体0~30重量%を共重合させて得られた共重合体である請求項1記載のアクリルエラストマー組成物。

【請求項3】 金属部材と接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材料として用いられる請求項1または2記載のアクリルエラストマー組成物。

【請求項4】 オイルと接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材料として用いられる請求項1または2記載のアクリルエラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリルエラストマー組成物に関する。更に詳しくは、金属部材やオイルなどと接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材料などとして有効に用いられるアクリルエラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用シール部材やホース部材には、耐金属腐食性、耐油性、圧縮永久歪特性などが要求されており、その要求も年々厳しくなりまた多岐にわたってきており、そのため特殊なゴム材料が求められるようになってきているが、従来のアクリルエラストマー組成物ではこうした要求をすべて満足させることができないのが実情である。

【0003】例えば、圧縮永久歪特性のすぐれたゴム材料として、活性塩素基含有アクリルエラストマーにトリアジン化合物およびジチオカルバミン酸金属塩を配合した組成物が用いられているが、かかる組成物は耐金属腐食性が要求される用途には十分に満足されていない。一方、耐金属腐食性の要求される用途には、エポキシ基含有アクリルエラストマーが用いられているが、これについても現在要求される厳しい耐金属腐食性を満足させていない。

【0004】活性ハロゲン基を含有しないゴム材料としては、エチレン-ブテンジオン酸モノエステル-アクリル酸エステル3元共重合体が知られているが(特開昭50-450

31号公報)、そこに具体的に開示されているのはエチレン-モノメチルマレエート-メチルアクリレート3元共重合体のみである。そして、かかる3元共重合体は、耐油性の要求されるパッキン、ガスケット等のシール材用途には不十分であることが後記比較例5に示されている。

【0005】また、特公平7-33410号公報には、フマル酸モノアルキルエステルを共重合させたアクリルエラストマーが、良好な耐アルカリ性と耐油性とを備えた架橋物を与えることが記載されているが、そこに例示されている加硫剤はヘキサメチレンジアミンカーバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメートにとどまっており、実際に使用されているのはヘキサメチレンジアミンカーバメートだけであり、得られた架橋物の圧縮永久歪特性は決して良好とはいえず、耐金属腐食性についても言及されていない。

【0006】更に、特開平6-99515号公報に記載されているマレイン酸モノエステルを共重合させたアクリルエラストマーは、圧縮永久歪特性の点で満足されないものがある。

【0007】金属部材、特に鉄系またはアルミニウム系の部材は、自動車用部材としても多く用いられており、鉄系のものとしては、FC、FCD等の鑄鉄、SC等の炭素鋼鑄鉄、SCr、SCM、SNCM等の構造用合金鋼、SUH等の耐熱鋼などが、またアルミニウム系のものとしては、Cu、Si、Zn等のAlの耐食性を向上させる金属との合金であって、主に高力合金(構造用)、耐熱合金などとして用いられている合金類などが、防錆目的で各種めっき処理をした上で用いられている。

【0008】しかしながら、これらのめっきされた金属材料にあっても、耐金属腐食性が完全という訳ではなく、ピンホール、クラックなどからの侵食や、長期間の使用中に加硫ゴム中から発生する酸性物質などにより、めっき層が損傷し、その防食効果が低下してしまうことがある。このため、加硫ゴムには耐金属腐食性が要求され、その上自動車エンジンルーム内で使用され、高温(約150℃前後)に曝された場合には、金属腐食は更に促進されることになる。

【0009】また、シール材やホース材は、それらを挟んでオイルと空気との両相に接して用いられることも多く、エンジン油、ATF油、ギヤ油等のオイル中の添加剤等によるゴム成分の劣化や空気相側での高温条件下での酸化劣化を受け易く、このためこれら両方の影響に対して十分に耐性のある成形材料を必要としている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フマル酸モノアルキルエステル含有アクリルエラストマー組成物であって、耐金属腐食性、耐油性および圧縮永久歪特性などにすぐれ、金属部材やオイルなどと接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材

料などとして有効に用いられるものを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、0.1~10重量%のフマル酸モノ低級アルキルエステルを共重合反応させて得られたアクリルエラストマー、芳香族ジアミン化合物加硫剤およびグアニジン化合物加硫剤を含有するアクリルエラストマー組成物によって達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】0.1~10重量%のフマル酸モノ低級アルキルエステルを共重合させて得られたアクリルエラストマーは、フマル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル等の低級アルキル基のモノエステルを0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%、好ましくは1~5重量%反応時に仕込んで共重合させて得られたものであり、重合率が約90%以上となることから、この割合がほぼ共重合割合に近い値となっている。

【0013】これらのフマル酸モノ低級アルキルエステルは、主要な共重合成分であるアルキルアクリレートおよびアルコキシアルキルアクリレートの少くとも一種と共重合される。アルキルアクリレートとしては、炭素数が1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート等が用いられ、中でもエチルアクリレートおよびn-ブチルアクリレートは、耐油性および耐寒性のバランス性の点からみて好ましい。一般には、アルキル基の鎖長が長くなると、耐寒性には有効となるが耐油性は不利となり、鎖長が短かいとその逆となる。

【0014】また、アルコキシアルキルアクリレートとしては、炭素数が2~8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレート、例えばメトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-または3-エトキシプロピルアクリレート等が用いられ、中でも2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好んで用いられる。これらのアルコキシアルキルアクリレートは、側鎖にエーテル基を有するので、耐寒性および耐油性のバランス性にすぐれている。

【0015】ただし、アルコキシアルキルアクリレートの共重合割合が多くなると、耐熱性および常態物性を悪化させるようになるので、モノマー混合物中約70~9.9重量%、好ましくは約60~20重量%の割合で共重合反応に供される。また、アルキルアクリレートは、モノマー混合物中約30~90重量%、好ましくは約40~80重量%の割合で共重合反応に供せられる。

【0016】フマル酸モノ低級アルキルエステル体含有アクリルエラストマー中には、その特性を阻害しない範囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ビベリレン、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン等を共重合させることもできる。

10

【0017】また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

20

【0018】これらの各共重合成分よりなるフマル酸モノ低級アルキルエステル含有アクリルエラストマーには、芳香族ジアミン化合物加硫剤およびグアニジン化合物加硫剤が配合される。

30

【0019】芳香族ジアミン化合物としては、例えば、4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、p,p'-エチレンジアニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が用いられ、好ましくはp-ジアミノ置換体が用いられる。これらの芳香族ジアミン化合物は、フマル酸モノ低級アルキルエステル含有アクリルエラストマー100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.2~4重量部、更に好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。これより少ない配合割合では、加硫が不十分となり、十分な圧縮永久歪特性が得られず、一

50

方これより多い割合で用いられると、スコーチが起り、加硫が行われなくなる。これに対して、脂肪族ジアミン化合物または脂環状ジアミン化合物を用いた場合には、極めてスコーチし易くなり、加工安定性の確保が困難となる。

【0020】また、グアニジン化合物としては、例えばグアニジン以外に、ジフェニルグアニジン、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルピグアニド、ジカテコールボレート

10 ジ-*o*-トリルグアニジン塩等が用いられ、中でもジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジンが好んで用いられる。これらのグアニジン化合物は、フマル酸モノ低級アルキルエステル含有アクリルエラストマー100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.3~6重量部、更に好ましくは約0.5~4重量部の割合で用いられる。配合割合がこれよりも少ないと、加硫速度が遅くなり、二次加硫に長時間を要するようになり、実用的ではない。一方、これより多い割合で用いられると、加硫が阻害され、十分な圧縮永久歪特性が得られなくなる。加硫促進剤として、グアニジン化合物以外のものを用いた

20 場合には、十分な圧縮永久歪特性が得られなくなる。

【0021】以上の各成分を必須成分とするアクリルエラストマー組成物中には、補強剤、充填材、老化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、加工助剤等が必要に応じて添加され、組成物の調製は、オープンロール、バンパリーミキサ、ニーダ等の混練機を用いて行われる。調製された組成物は、約150~200℃で約1~30分程度行われるプレス加硫および約150~180で約2~16時間程度行われ *

*るオープン加硫(二次加硫)によって加硫される。その加硫成形は、圧縮成形法、射出成形法、トランスファ成形法などによって行われる。

【0022】得られた加硫物は、金属部材やオイルなどと接触される部位に使用されるシール材またはホース材などとして有効に用いられる。

【0023】

【発明の効果】本発明に係るアクリルエラストマー組成物は、圧縮永久歪特性の点で特にすぐれているという特徴を有しており、更に耐金属腐食性、特に高温での耐金属腐食性や耐油性にもすぐれているので、金属部材やオイルなどと接触される部位に使用されるシール材やホース材の加硫成形材料として有効に用いることができる。

【0024】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0025】参考例

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセパラブルフラスコに、水150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部および下記表1~2に示される単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部および第3ブチルハイドロパーオキシサイド0.005部を加えて室温下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥して、フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーA~MおよびP~Tを得た。

表1

単量体(部)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
EA	25.2	45	45	46	46	46		65.5	10	30	40	41	45
BA	45	30	30	30	30	30	47.5	32	52.5		33	33	31
MEA	28	22.5	19	20	23	20	50		35	67	20	20	22.5
St												3	
AN											4		
NPGDA						0.1							
MF	1.8												
EF			6	4	1	4					3	3	1.5
BF		2.5					2.5	2.5	2.5	3			

表2

単量体(部)	P	Q	R	S	T
EA	46	45	45	37.5	45
BA	30	30	30	30	30
MEA	20	14	24.92	30	22
EF		11	0.08		
BM	4				
AGE					3
CVA				2.5	

注) EA:エチルアクリレート
 BA:n-ブチルアクリレート
 MEA:2-メトキシエチルアクリレート
 St:スチレン
 AN:アクリロニトリル
 NPGDA:ネオペンチルグリコールジアクリレート
 MF:モノメチルフマレート
 EF:モノエチルフマレート
 BF:モノ-n-ブチルフマレート
 BM:モノ-n-ブチルマレエート
 AGE:アリルグリシジルエーテル
 CVA:クロロビニルアセテート

【0026】実施例1~12

* 100重量部に、

フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーA~L各*

ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
HAFカーボンブラック	50部(実施例1~2)
	60部(実施例3~6)
	65部(実施例7~12)
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	1部
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	3.5部

を加えてオープンロールで混練し、得られた混練物について180°C、8分間のプレス加硫および175°C、4時間のギヤオープン中での二次加硫を行った。

【0027】得られた加硫物について、次の各項目の測定を行った。

圧縮永久歪: JIS K-6301準拠(150°C、70時間)

耐熱老化性: 175°Cのギヤオープン中に70時間保持した後 30
 の常態物性の変化

耐寒性: TR-10値

耐油性: 150°CのJIS 3号油中、エンジン油(トヨタSG10W-

30)中またはATF油(ホンダウルトラATF)中に70時間保持した後の体積変化率

耐金属腐食性: 接触汚染試験に準じ、被汚染材にSC鋼板またはAl-Si合金板を用い、温度40°C、湿度95%RHの条件下での促進試験を1週間行ない、腐食面積の占める割合で評価0(0~1%未満)、1(1~5%未満)、2(5~10%未満)、3(10~20%未満)、4(20~30%未満)、5(30%以上)の6段階で評価し、腐食の有無を判定

【0028】得られた結果は、次の表3に示される。

【表1】

表3

測定項目	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
圧縮永久歪 (%)	9	9	13	12	19	13	8	8	6	6	12	11
耐熱老化性												
硬さ変化 (pts)	+1	+1	+1	+7	+4	+5	+4	-2	-1	+5	+6	+2
引張強さ変化率 (%)	-6	-20	-23	-13	-17	-11	-7	-13	-10	-8	-10	-6
伸び変化率 (%)	+10	+14	+10	+6	+4	0	0	+18	0	0	+11	+3
耐水性 (°C)	-31.2	-31.2	-28.4	-25.3	-28.6	-25.5	-36.8	-22.9	-35.2	-25.6	-30.2	-26.3
耐油性												
JIS3号油 (%)	27.1	21.6	22.0	21.8	21.7	21.2	23.7	26.1	28.9	8.1	16.5	20.2
エンジン油 (%)	8.1	6.4	6.5	6.4	6.4	6.2	7.0	7.8	8.7	2.0	4.7	5.9
ATF油 (%)	13.6	10.8	11.0	10.9	10.9	10.6	11.8	13.1	14.5	4.1	8.3	10.1
耐金属腐食性												
SC鋼板	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al-Si合金板	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
腐食の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0029】比較例1～3

実施例3において、フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーCの代りに、それぞれフマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーP、QまたはRが同量用いら

れた。フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーQが用いられた比較例2では、スコーチのため加硫できなかった。

【0030】比較例4～6

表4

配合成分	比-4	比-5	比-6
フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーS	100		
Vamac HG(デュボン社製品)		100	
フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーT			100
ステアリン酸	1	2	1
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	2	2
HAFカーボンブラック		45	65
FEFカーボンブラック	60		
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル		1.25	
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン		4	
2,4,6-トリメルカプト- <i>s</i> -トリアジン	0.5		
ジブチルチオカルバミン酸亜鉛	1.5		
安息香酸アンモニウム			2

【0031】以上の各配合成分を用いての混練および加硫が、実施例1と同様に行われ、次の表5に示されるような結果を得た。

【0032】比較例1、3および4～6で得られた加硫物に※

表5

測定項目	比-1	比-3	比-4	比-5	比-6
圧縮永久歪 (%)	22	85	15	14	35
耐熱老化性					
硬さ変化 (pts)	+8	-1	+5	+3	
引張強さ変化率 (%)	-12	-35	+5	-10	

11					12
伸び変化率	(%)	+12	-12	0	-21
耐寒性	(°C)	-25.1	-20.3	-27.8	-28.0
耐油性					
JIS3号油	(%)	22.0	31.5	22.2	65.2
エンジン油	(%)	6.5	9.6	6.6	20.8
ATF油	(%)	11.0	15.8	11.1	32.6
耐金属腐食性					
SC鋼板		0	0	5	0
Al-Si合金板		1	1	5	1
腐食の有無		なし	なし	大	なし

【0033】

実施例13~17

フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーM	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
HAFカーボンブラック	60部
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	2部
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.7部(実施例13)
p,p'-エチレンジアニリン	0.8部(実施例14)
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]	
ヘキサフルオロプロピロパン	2部(実施例15)
4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン	1.2部(実施例16)
4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン	1.2部(実施例17)

【0034】以上の各配合成分を用いての混練および加硫が、実施例1と同様に行われた。

【0035】実施例18

実施例13において、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル量が1部に変更された。

【0036】実施例19

* 実施例18において、ジ-*o*-トリルグアニジンの代りに、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩が3.9部用いられた。

【0037】実施例13~19で得られた加硫物についての測定が、実施例1と同様に行われ、次の表6に示されるような結果を得た。

* 同様な結果を得た。

表6

測定項目		実-13	実-14	実-15	実-16	実-17	実-18	実-19
圧縮永久歪	(%)	15	14	18	12	13	15	17
耐熱老化性								
硬さ変化	(pts)	+2	+2	+2	-1	+8	+5	+9
引張強さ変化率	(%)	-12	-14	-8	-15	-12	-11	-9
伸び変化率	(%)	+6	+10	0	+5	+6	+22	-14
耐寒性	(°C)	-26.8	-26.5	-26.8	-26.6	-26.6	-27.1	-26.5
耐油性								
JIS3号油	(%)	22.8	23.0	22.9	23.1	23.3	22.3	22.6
エンジン油	(%)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.6	6.7
ATF油	(%)	11.4	11.5	11.5	11.6	11.7	11.2	11.3
耐金属腐食性								
SC鋼板		0	0	0	0	0	0	0
Al-Si合金板		1	1	1	1	1	1	1
腐食の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0038】

比較例7~8

フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーM	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部

13

HAFカーボンブラック
ヘキサメチレンジアミンカーバメート
N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン

14

60部
1部(比較例7)
1部(比較例8)

【0039】以上の各配合成分を用いての混練および加硫が、実施例1と同様に行われる。

【0040】比較例9

比較例7において、更にジ-*o*-トリルグアニジンが4部用いられた。

【0041】比較例10~12

実施例18において、ジ-*o*-トリルグアニジンの代わりに、N*10

*-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルホニアミド
2.1部(比較例10)、テトラエチルチウラムジスルフィド
2.5部(比較例11)またはジブチルジチオカルバミン酸亜鉛4部(比較例12)がそれぞれ用いられた。

【0042】比較例7~12で得られた加硫物についての測定が、実施例1と同様に行われ、次の表7に示されるような結果を得た。

表7

測定項目	比-7	比-8	比-9	比-10	比-11	比-12
圧縮永久歪 (%)	49	25	30	19	22	27
耐熱老化性						
硬さ変化 (pts)	+2	0	+2	+16	+10	+10
引張強さ変化率 (%)	-24	-82	-23	-15	-15	-15
伸び変化率 (%)	-5	+21	-8	-18	0	-17
耐寒性 (°C)	-26.9	-22.1	-24.9	-26.2	-26.9	-27.0
耐油性						
JIS3号油 (%)	22.5	24.6	21.9	22.5	22.6	22.8
エンジン油 (%)	6.7	7.3	6.5	6.7	6.7	6.8
ATF油 (%)	11.3	12.3	11.0	11.3	11.3	11.4
耐金属腐食性						
SC鋼板	0	0	0	0	0	0
Al-Si合金板	1	1	1	1	1	1
腐食の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0043】以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1)マレイン酸モノエステルを用いた比較例1では、フマル酸モノエステルを用いた実施例4と比較して、圧縮永久歪特性に劣っている。

(2)活性塩素含有アクリルエラストマーが用いられた比較例4では、耐金属腐食性に劣っている。

(3)Vamac HGが用いられた特開昭50-45031号公報記載のアクリルエラストマー組成物は、比較例5に示されるように、耐油性に劣っている。

(4)エポキシ基含有アクリルエラストマーが用いられた比較例6では、耐金属腐食性に劣っている。

(5)フマル酸モノエステルが、規定された範囲内で共重 ※

※合されている実施例3~5とこの範囲を外れる比較例2~3とを比較するとき、フマル酸モノエステルの共重合量が少なすぎる比較例3では、特に圧縮永久歪特性が悪く、一方多すぎる比較例2では、スコーチが起きて加硫されない。

(6)加硫剤として脂肪族系ジアミン化合物が使用された比較例7~9では、圧縮永久歪特性が劣っている。

(7)加硫助剤としてグアニジン化合物以外の化合物が用いられた比較例10~12では、圧縮永久歪特性が劣っている。

(8)これに対し、本発明に係るアクリルエラストマー組成物は、いずれも耐金属腐食性、耐油性、耐圧縮永久歪特性などの点においてすぐれている。

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 オイルと接触される部位に使用されるシール材またはホース材の加硫成形材料として用いられる

請求項1または2記載のアクリルエラストマー組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】 フマル酸モノ低級アルキルエステル含有アクリルエラストマー中には、その特性を阻害しない範

囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロ*

*ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ビベリレン、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン等を共重合させることもできる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】 更に、特開平6-99515号公報に記載されているマレイン酸モノアルキルエステルを共重合させたアクリルエラストマーは、圧縮永久歪特性の点で満足されないものがある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】 また、シール材やホース材は、オイルと空気との両相に接して用いられることも多く、エンジン油、ATF油、ギヤ油等のオイル中の添加剤等によるゴム成分の劣化や空気相側での高温条件下での酸化劣化を受け易く、このためこれら両方の影響に対して十分に耐性のある成形材料を必要としている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【発明の実施の形態】 0.1~10重量%のフマル酸モノ低級アルキルエステルを共重合させて得られたアクリルエラストマーは、フマル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル等の低級アルキル基のモノエステ*

※ルを0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%、更に好ましくは1~5重量%反応時に仕込んで共重合させて得られたものであり、重合率が約90%以上となることから、この割合がほぼ共重合割合に近い値となっている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】 また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】 実施例13~17

フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーM	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
HAFカーボンブラック	60部
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	2部
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.7部(実施例13)
p,p'-エチレンジアニリン	0.8部(実施例14)
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン	2部(実施例15)
4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン	1.2部(実施例16)
4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン	1.2部(実施例17)

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】 参考例

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセパラブルフラスコに、水150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部および下記表1～2に示される単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス *

*置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部および第3ブチルヒドロパーオキシド0.005部を加えて室温下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥して、フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーA～M、Q、R、マレイン酸モノエステル含有アクリルエラストマーP、活性塩素含有アクリルエラストマーSおよびエポキシ基含有アクリルエラストマーTを得た。

表1

単量体(部)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
EA	25.2	45	45	46	46	46		65.5	10	30	40	41	45
BA	45	30	30	30	30	30	47.5	32	52.5		33	33	31
MEA	28	22.5	19	20	23	20	50		35	67	20	20	22.5
St												3	
AN											4		
NPGDA						0.1							
MF	1.8												
EF			6	4	1	4					3	3	1.5
BF		2.5					2.5	2.5	2.5	3			

表2

単量体(部)	P	Q	R	S	T
EA	46	45	45	37.5	45
BA	30	30	30	30	30
MEA	20	14	24.92	30	22
EF		11	0.08		
BM	4				
AGE					3
CVA				2.5	

注) EA:エチルアクリレート
 BA:n-ブチルアクリレート
 MEA:2-メトキシエチルアクリレート
 St:スチレン
 AN:アクリロニトリル
 NPGDA:ネオペンチルグリコールジアクリレート
 MF:モノメチルフマレート
 EF:モノエチルフマレート
 BF:モノ-n-ブチルフマレート
 BM:モノ-n-ブチルマレエート
 AGE:アリルグリシジルエーテル
 CVA:クロロビニルアセテート

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】 比較例1～3

実施例3において、フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーCの代りに、それぞれマレイン酸モノエステル含有アクリルエラストマーPまたはフマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーQ、Rが同量用いられた。フマル酸モノエステル含有アクリルエラストマーQが用いられた比較例2では、スコーチのため成形できな

かった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

*【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】 比較例4~6

*

表4

配合成分	比-4	比-5	比-6
活性塩素含有アクリルエラストマーS	100		
Vamac HG(デュボン社製品)		100	
エポキシ基含有アクリルエラストマーT			100
ステアリン酸	1	2	1
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	2	2
HAFカーボンブラック		45	65
FEFカーボンブラック	60		
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル		1.25	
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン		4	
2,4,6-トリメルカプト-S-トリアジン	0.5		
ジブチルチオカルバミン酸亜鉛	1.5		
安息香酸アンモニウム			2

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】 以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1)マレイン酸モノエステルを用いた比較例1では、フマル酸モノエステルを用いた実施例4と比較して、圧縮永久歪特性に劣っている。

(2)活性塩素含有アクリルエラストマーが用いられた比較例4では、耐金属腐食性に劣っている。

(3)Vamac HGが用いられた特開昭50-45031号公報記載のアクリルエラストマー組成物は、比較例5に示されるように、耐油性に劣っている。

(4)エポキシ基含有アクリルエラストマーが用いられた

比較例6では、耐金属腐食性に劣っている。

(5)フマル酸モノエステルが、規定された範囲内で共重合されている実施例3~5とこの範囲を外れる比較例2~3とを比較するとき、フマル酸モノエステルの共重合量が少なすぎる比較例3では、特に圧縮永久歪特性が悪く、一方多すぎる比較例2では、スコッチが起きて成形されない。

(6)加硫剤として脂肪族系ジアミン化合物が使用された比較例7~9では、圧縮永久歪特性が劣っている。

(7)加硫助剤としてグアニジン化合物以外の化合物が用いられた比較例10~12では、圧縮永久歪特性が劣っている。

(8)これに対し、本発明に係るアクリルエラストマー組成物は、いずれも耐金属腐食性、耐油性、耐圧縮永久歪特性などの点においてすぐれている。

